



## بررسی وجود و میزان احتمالی آلودگی هیدروکربنی خاک و آب زیرزمینی در مجاورت محدوده کارخانه آنتی بیوتیک سازی ایران، شهر ساری، استان مازندران

\*سهیلا ابراهیمی<sup>۱</sup>، جلال شایگان<sup>۲</sup>، محمدجعفر ملکوتی<sup>۳</sup> و علی اکبری<sup>۴</sup>

استادیار گروه خاکشناسی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف،

استاد گروه خاکشناسی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشجوی دکتری گروه محیط زیست، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۹۰/۸/۹

### چکیده

در این پژوهش، احتمال آلودگی برخی ترکیبات آروماتیک با سمیت زیاد در محدوده کارخانه آنتی بیوتیک ایران واقع در شهر ساری بررسی شد. به این منظور، آزمایش های pH، کربن و ماده آلی فرار و غیر فرار و بافت بر ۲۶ نمونه خاک انجام و نوع آلودگی تعیین گردید. نمونه برداری آب زیرزمینی در سه مرحله متوالی شامل مرحله اول پمپاژ از ۹ چاه آب پیرامون کارخانه و آنالیز با کروماتوگراف گازی، مرحله دوم پمپاژ از ۱۴ چاه و کروماتوگراف گازی - طیف سنج جرمی و مرحله سوم به وسیله نیسکین با امکان ترسیم نیم رخ آلودگی انجام شد. مواد جامد معلق و معلق فرار به دلیل کدورت آب چاه ها اندازه گیری گردید و نتایج نشانگر نبود آلاینده های غیر فرار در خاک بود. به دلیل نبود برآزش نمودارهای حلال های کارخانه و نمونه های خاک، احتمال وجود آلاینده های حلال های اصلی کارخانه رد شد ولی هم پوشانی مناسب با ترکیبات سنگین تر مثل سموم شیمیایی و کودهای کشاورزی موجود بود. نتایج آلودگی آب زیرزمینی، وجود هیچ ترکیب آلاینده ای جز گاز متان را نشان نداد. افزونی مواد جامد معلق و معلق فرار در همه چاه ها، نشانگر شرایط مطلوب برای تجزیه مواد آلی توسط ریزاندام ها و تخریب زیستی در منطقه بود. به این ترتیب، با وجود نشت آلودگی، به دلیل سطح بالای آب زیرزمینی، انتقال به سمت دریا و نشر با پدیده های همرفت، تبخیر و مهم تر از همه تخریب زیستی، غلظت آلاینده ها طی ۵ سال (فاصله زمانی بین شکستگی لوله فاضلاب تا زمان آزمایش) به حد قابل چشم پوشی رسیده است.

واژه های کلیدی: آلودگی، تخریب زیستی، محیط زیرزمینی، هیدروکربن

\*مسئول مکاتبه: sohebrahimi@gmail.com

## مقدمه

آلودگی محیط زیرزمینی توسط ترکیبات هیدروکربنی، واجد اثرات منفی زیست‌محیطی متنوعی است. آلاینده‌های هیدروکربوری به دلیل حلالیت، فراریت و قابلیت زیست تخریبی از طریق کارخانه‌ها، رواناب یا نشت، وارد خاک و آب‌های زیرزمینی شده و کیفیت آن‌ها را به مخاطره انداخته و سلامت بشر را تهدید می‌کنند (ابراهیمی و همکاران، ۲۰۱۰). از این رو اکنون بیش از هر زمان دیگر، برگزیدن سیاست‌های سازگار و راه‌حل‌های منطقی برای پاک‌سازی محیط زیست در مسیری هماهنگ با ملاحظات زیست‌محیطی، احساس می‌شود. به‌خصوص که آلودگی آب زیرزمینی به‌طور معمول قابل رؤیت نیست و در عین حال به دلیل وجود شیب هیدرولیکی در جریان‌های زیرسطحی، همواره امکان پراکنده شدن آلودگی در گستره وسیع‌تر وجود دارد (ابراهیمی و همکاران، ۲۰۱۰).

بررسی پایگاه داده بین‌المللی نشت نفتی<sup>۱</sup> نشان داد که در اوایل دهه ۱۹۶۰ حدود ۱/۱۴ میلیون مترمکعب از نفت به داخل آب‌های دریایی ایالت متحده آمریکا نشت کرد که این مسأله ناشی از ۸۲۶ حادثه دربرگیرنده تانکرها، بشکه‌ها و وسایل انتقال بوده است. از سویی حدود ۰/۷۶ میلیون مترمکعب نفت در اثر نشت از لوله‌های انتقال نفت، موجب آلودگی خاک‌ها گردید (اسچاکفورد و همکاران، ۱۹۸۹).

در سال ۱۹۸۷، گزارشی از بخش کیفیت زیست‌محیطی مک‌کین مینی بر نشت سه مخزن ذخیره سوخت بنزین از ۴ مخزن، ارایه شد که منجر به استفاده از فیلترهای تصفیه آب توسط مردم منطقه گردید (کامینکا، ۲۰۰۱). در سال ۱۹۸۸، آژانس حفاظت محیط زیست<sup>۲</sup> تخمین زد که حدود ۵-۳ میلیون مخزن زیرزمینی سوخت در ایالت متحده وجود دارد که هر ساله نشت از آن‌ها ۰/۰۱ افزایش می‌یابد (فریند و همکاران، ۱۹۹۹). با گسترش صنعت و حضور عوارض و نشانه‌های آلودگی آب‌های شرب تامین شده از چاه‌ها، لزوم اتخاذ اقداماتی اساسی توسط دولت در این مورد لازم و ضروری به نظر می‌رسید. به این ترتیب کمیسیون انرژی اتمی<sup>۳</sup>، آژانس حفظ محیط زیست و ارتش آمریکا مبالغی را به حمایت پژوهش‌هایی در زمینه مدل‌سازی و مطالعات نشت آلاینده‌ها در محیط زیرزمینی تخصیص دادند (دلر، ۲۰۰۰).

1- International Oil Spill Database

2- EPA

3- USNRC

این پژوهش با توجه به ظهور و بروز برخی نشانه‌های آلودگی‌های هیدروکربنی در محدوده اطراف کارخانه آنتی‌بیوتیک‌سازی ایران واقع در ساری، مرکز استان مازندران، به‌صورت وجود توده‌های سیاه‌رنگ در چاه‌ها و بوی خاص موجود در چاه‌های منطقه و احتمال وجود و نشر آلودگی انجام شد. به‌خصوص این‌که در چند سال گذشته شکستگی لوله فاضلاب به‌مدت چندین ماه آلودگی هیدروکربنی و حلال‌های شیمیایی را در منطقه منتشر کرده بود. در این راستا، هدف از این پژوهش، بررسی وجود و میزان احتمالی آلودگی ترکیبات آروماتیک با سمیت بالا (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) و برخی آلاینده‌های شیمیایی در خاک و آب زیرزمینی منطقه محیط کارخانه بود. پیش‌بینی شد در مراحل بعدی، در صورت وجود آلودگی، پس از تهیه پهنه‌بندی، روش‌ها و استانداردهای کنترلی برای منابع نشت‌کننده ارایه و تمهیدات لازم برای پاک‌سازی منطقه آلوده مورد بررسی قرار گیرد.

### مواد و روش‌ها

کارخانه آنتی‌بیوتیک‌سازی ایران در حومه شهر ساری واقع شده است. این پژوهش به‌دلیل وجود بوی شبیه به مواد شیمیایی در روستاها و مناطق اطراف کارخانه به‌خصوص در چاه‌های آب و وجود توده‌های سیاه‌رنگ انبوه در برخی چاه‌های آب پیرامون کارخانه انجام شد. با در نظر گرفتن هدف این پژوهش در بررسی وجود و چگونگی نشر آلودگی هیدروکربنی و حلال‌های شیمیایی محدوده اطراف کارخانه، نشر احتمالی آلودگی در محیط زیرزمینی، به نبود سیستم مناسب جمع‌آوری پساب و کمبود تمهیدات حفاظتی و یا سیستم‌های کنترل برای جلوگیری از نشت احتمالی از یک‌سو و سطح بالای آب‌های زیرزمینی در منطقه از سوی دیگر عامل آلودگی نسبت داده شد.

پژوهش‌ها نشان داد عمده منابع آلودگی کارخانه مربوط به سال ۱۳۸۱ و شکستگی چندماهه (۴-۳ ماه) با دبی ۸۰-۶۵ مترمکعب در روز یکی از لوله‌های انتقال فاضلاب از حوضچه بازیافت مواد به مخزن متعادل‌ساز تصفیه‌خانه فاضلاب بود که سبب نشت و ورود برخی حلال‌های آلی به خاک شده است. قبل از راه‌اندازی تصفیه‌خانه فاضلاب (اواخر سال ۱۳۸۰)، نشت حوضچه بتنی واحد بازیافت وجود داشت که از ۲ سال پیش به مخزن استیل تبدیل شد. حوضچه تولید اتیل استات نیز محلی با پتانسیل نشت می‌باشد که از اوایل سال جاری این حوضچه تبدیل به مخزن استیل شده است. با پراکنده شدن و نشت مقادیر جزئی آلودگی، حجمی بسیار گسترده از منابع زیرزمینی آب و خاک متأثر می‌شود.



شکل ۱- نمای کارخانه آنتی‌بیوتیک‌سازی ساری.

در بررسی نشر و پخش آلودگی، ویژگی‌های محیط زیرزمینی، حرکت آب زیرزمینی و مکانیسم‌های پراکنده شدن آلودگی همراه آن، مؤثر هستند. انتقال آلاینده‌های در محیط متخلخل توسط مجموعه‌ای از فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌شود (ابراهیمی و همکاران، ۲۰۱۰).

فرآیندهای فیزیکی انتقال آلاینده در آب نفوذ ملکولی<sup>۱</sup>، پراکنش مکانیکی<sup>۲</sup> و حرکت توده‌ای<sup>۳</sup> می‌باشد. فرآیندهای شیمیایی و بیولوژیکی که بر سرنوشت جریان‌های عبوری مؤثرند، جذب سطحی، حل شدن، ته‌نشینی، اختلاط یونی، اکسیداسیون و تخریب زیستی می‌باشند (امریتوس، ۲۰۰۱).

نفوذ یا پخشیدگی مولکولی، پخش آلودگی با حرکت مولکولی در فاز سیال و مؤثرترین فرآیند انتقال آلاینده در جریان‌های کند آب است. در این پدیده، انتقال جرم به‌واسطه انتشار مولکولی در هر جهت به‌طور مستقیم با گرادیان غلظت در آن جهت متناسب است که در قانون اول فیک، بیان می‌شود:

$$F = -D_a(dc/dx) \quad (1)$$

که در آن، F: شدت پخشیدگی املاح، C: غلظت محلول با معادله ابعادی  $M/L^3$ ،  $D_a$ : ضریب پخشیدگی با معادله ابعادی  $L^2/T$  و  $dc/dx$ : گرادیان غلظت می‌باشد. ضریب نفوذ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در فاصله  $1 \times 10^{-9}$  تا  $2 \times 10^{-9}$  مترمربع بر ثانیه قرار دارد. برای سیستم‌هایی با غلظت نشت متغیر، قانون دوم فیک، معتبر است که خود ترکیبی از قانون اول و قانون بقای جرم می‌باشد.

- 1- Diffusion
- 2- Dispersion
- 3- Advection

فرآیند انتقال جرم به همراه بدنه اصلی جریان آب، حرکت توده‌ای است که مهم‌ترین و مؤثرترین فرآیند انتقال آلاینده در جریان سریع آب می‌باشد. در این فرآیند، مقدار جابه‌جایی آلاینده‌ها همراه با جریان سطحی یا زیرزمینی، تابعی از غلظت آلاینده در آب و حجم کلی آب جابه‌جا شده است (دیگل و ریبرو، ۲۰۰۷).

$$V_x = \frac{K}{ne} \cdot \frac{dh}{dl} \quad (2)$$

که در آن،  $K$ : ضریب نفوذپذیری خاک با معادله ابعادی  $L/T$ ،  $ne$ : تخلخل مؤثر بدون بعد،  $dh/dl$ : شیب هیدرولیکی،  $V_x$ : سرعت متوسط خطی جریان در جهت محور  $y$  ها با معادله ابعادی  $L/T$  می‌باشد. کل مقدار آلاینده جابه‌جا شده توسط آب عبارت است از:

$$F_x = V_x \cdot ne \cdot C \quad (3)$$

که  $C$ : غلظت آلاینده در آب با معادله ابعادی  $M/L^3$  می‌باشد.

پراکنش مکانیکی (انتشار آبی) به‌طور آماری به حرکت توده‌ای با نرخ متوسط و به‌عبارتی دیگر به‌میزان انحراف از مقدار متوسط سرعت حرکت آلاینده اشاره می‌کند.

تخریب زیستی از مهم‌ترین فرایندهای شیمیایی و بیولوژیکی است که هر جریان آلاینده در خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در شرایط هوایی، بسیاری از مولکول‌های آلی در نهایت به دی‌اکسیدکربن و آب و توده زیستی تبدیل می‌شوند. سرعت تخریب زیستی تولوئن در حضور سولفات با کینتیک درجه اول  $0/01$  یک بر روز و برای بنزن در همین شرایط  $0/003$  یک بر روز است، در حالی‌که در شرایط متانوژن این دو ترکیب سرعت تجزیه ناچیزی داشته‌اند (کریپکا و همکاران، ۱۹۹۹). سرعت تخریب زیستی تجزیه مواد آلاینده مطابق معادله- میکائیل منتن به این ترتیب تعریف می‌شود:

$$V = V_{max} / (K_s + S) S_B \quad (4)$$

که در آن،  $V$ : سرعت مصرف سوبسترا (مول بر زمان)،  $V_{max}$ : حداکثر سرعت مصرف سوبسترا (مول سوبسترا بر گرم سلول بر زمان)،  $S$ : غلظت سوبسترا (مول بر لیتر) و  $B$ : مقدار سلول‌ها (گرم) است. در غلظت‌های کم سوبسترا، وقتی که  $S \ll K_s$  (یعنی مصرف سوبسترا به‌خاطر نبودن آنزیم محدود نمی‌شود) و زمانی که جمعیت میکروبی با زمان ثابت باشد معادله بالا را می‌توان به شکل معادله درجه اول زیر ساده کرد:

$$V \sim K_s \quad (5)$$

در بسیاری از سیستم‌های مربوط به جریان‌های آب زیرزمینی در نظر گرفتن معادله درجه اول فرض معقولی می‌باشد و این شیوه به‌طور گسترده در انتقال مواد مورد استفاده قرار گرفته است (کریپکا و همکاران، ۱۹۹۹).

زیرساخت مدل‌سازی نشر آلاینده‌ها، با به‌کارگیری موازنه جرم برای المان آلاینده فرضی در محیط موردنظر است، به‌طوری‌که همواره:

$$(۶) \quad \text{میزان تجمع جرم} = \text{میزان جرم مصرف شده} - \text{میزان جرم تولیدی} + \text{جرم خروجی} - \text{جرم ورودی}$$

به‌طورکلی رابطه‌ها با در نظر گرفتن اصول و قوانین تعادل سیستم، قانون رفتاری حاکم در آن محیط، قانون بقای جرم، قوانین انتقال و تعادل نوشته می‌شوند، سپس روابط و پارامترهای کوپلاژ اجزاء را به هم می‌پیوندد. به‌دلیل هزینه هنگفت و دشواری تصفیه محدوده زیرزمینی در صورت آلوده بودن منطقی به‌نظر می‌رسد که در صورت وجود عوامل احتمالی آلاینده، با حساسیت برخورد نمود تا در صورت آلودگی حداقل منبع آن مشخص و اقدامات کنترلی برای قطع جریان نشت آلودگی مورد توجه قرار گیرد (ابراهیمی و همکاران، ۲۰۱۰).

در این پژوهش، با توجه به اهداف موردنظر، عملیات نمونه‌برداری از خاک و آب زیرزمینی به‌شرح زیر انجام شده است.

**نمونه‌برداری خاک:** برای نمونه‌برداری خاک، محوطه کارخانه به‌عنوان نقطه مرکزی منظور و از نقاط مختلف پیرامون آن با فواصل معین نمونه‌گیری انجام شد. به این منظور، در عمق‌های موردنظر پس از حفر چاه، از لوله نمونه‌گیر از جنس پولیکا با قطر ۱۵ سانتی‌متر برای برداشت نمونه دست‌نخورده استفاده و دو سر آن برای حفظ ویژگی‌های تغییرپذیر خاک، با کمک موم پوشانده شد (آژانس حفاظت محیط زیست امریکا، ۱۹۹۸).

در مرحله اول ایجاد دیدکلی و برداشت اولیه از وضعیت خاک، با انجام آزمایش‌های pH، بافت خاک، مقادیر ماده آلی خاک، کربن آلی خاک تعیین شد. در مرحله بعد، برای سنجش دقیق نوع آلودگی‌های موجود و قابلیت تشخیص آن‌ها از دستگاه کروماتوگرافی گازی با روش هداسیسیس<sup>۱</sup> استفاده گردید. نمونه‌هایی از نقاط نزدیک به منبع آلودگی احتمالی، برای امکان‌سنجی نشر آلودگی بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن انتخاب و به دستگاه منتقل شد. دستگاه کروماتوگرافی گازی به‌کار رفته<sup>۲</sup> به طول ۳۰ متر با نوع ستون غیرقطبی بود. نمونه‌ها با حلال تتراکلریدکربن استخراج و آلودگی

1- Head Space

2- Chrompack CP 9001

احتمالی موجود به فاز مایع منتقل گردید. مقدار ۵ میکرولیتر از نمونه‌های به‌دست آمده، به دستگاه انتقال یافت. در مرحله بعد، تزریق مخلوط نمونه‌های بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن به ستون دستگاه انجام و پیک‌های این آلاینده‌ها با توجه به زمان مخصوص آن‌ها برداشت شدند. مقایسه پیک‌های مربوط به آلودگی‌های هیدروکربنی کارخانه و پیک‌های به‌دست آمده از نمونه‌های خاک آلوده با توجه به زمان‌های برداشت می‌تواند نمایان‌گر مناسبی از نوع آلودگی احتمالی موجود باشد.

**نمونه‌برداری آب:** نمونه‌برداری از چاه‌های پیرامون کارخانه به‌عنوان نمونه‌های معرف آب زیرزمینی، در سه مرحله و به روش‌های متفاوتی طراحی و اجرا شد. در مرحله اول، نمونه‌ها براساس روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، به‌وسیله مکش با پمپاژ آب چاه‌ها برداشت شدند (آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا، ۱۹۹۲). برای به‌دست آوردن اطمینان از تعلق نمونه‌ها به سفره آب، از معیار اکسیژن محلول<sup>۱</sup> استفاده شده به‌طوری‌که پمپاژ آب داخل چاه به‌قدری ادامه می‌یافت تا مقدار اکسیژن محلول به عدد ثابتی برسد. البته در این مرحله از سطح آب نیز نمونه‌هایی به کمک ظرف نمونه‌بردار دستی برداشته شد. برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه کروماتوگراف گازی با روش هداسپیس<sup>۲</sup> استفاده گردید.

مرحله دوم نمونه‌گیری با پمپاژ آب چاه‌ها برداشت و از ثابت شدن مقدار اکسیژن محلول، به‌عنوان معیار نمونه معرف کیفیت آب زیرزمینی استفاده شد. به‌منظور پیدا کردن نوع و کمیت آلودگی احتمالی در این مرحله، از دستگاه طیف‌سنج جرمی - کروماتوگراف گازی برای آنالیز نمونه‌ها استفاده گردید. در این دستگاه از ستون کروماتوگرافی برای جداسازی ترکیبات مختلف و از اسپکترومتر جرمی برای شناسایی اجزاء جداسازی شده استفاده شده و توانمندترین روش برای جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی است (آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا، ۱۹۹۱). در آماده‌سازی نمونه‌ها، نبودن امکان تزریق مستقیم نمونه‌های دارای آب به ستون‌های این دستگاه‌ها ایجاب می‌کند تا نمونه‌ها قبل از تزریق با حلال مناسب، استخراج شوند، تا از فاز آبی به فاز آلی منتقل و امکان تزریق آن‌ها به دستگاه فراهم شود. با توجه به تشخیص ندادن آلودگی در دو مرحله نمونه‌برداری قبلی، برای از بین بردن دلایل احتمالی خطا، روش نمونه‌گیری با نوعی بیلر به نام نیسکین<sup>۳</sup> در مرحله بعدی جایگزین گردید. به این ترتیب اثر تلاطم احتمالی ناشی از حرکت لوله‌های پمپ یا مکش پمپ در فرار آلاینده از نمونه‌ها حذف شد. ضمن این‌که به این ترتیب امکان نمونه‌برداری از هر نقطه و عمق دلخواه فراهم و امکان ترسیم پروفایل آلودگی در اعماق مختلف فراهم آمد.

1- Dissolved Oxygen (DO)

2- Head Space

3- Niskin

با توجه به نوع آلودگی و فرار بودن و تجزیه پذیری احتمالی آن‌ها، نمونه‌های برداشته شده بلافاصله به ظروف شیشه‌ای تیره با ۲ لایه درپوش منتقل و درب ظروف شیشه‌ای با سیلیکون مایع آب‌بند گردید. برای پرهیز از برخی تغییرات فیزیکوشیمیایی (مانند تغییرات پتانسیل رد اکس) و تغییر به دلیل فعالیت موجودات ذره‌بینی، نمونه‌های برداشت شده بلافاصله به کلمن محتوی یخ منتقل و به این ترتیب احتمال تبخیر و یا فرار ترکیبات آلاینده احتمالی به صفر رسید (آژانس حفاظت محیط زیست امریکا، ۱۹۹۰). به دلیل رویت توده‌های سیاه‌رنگ در چاه‌ها و لزوم صاف کردن نمونه‌های برداشت شده قبل از تزریق به دستگاه طیف‌سنج جرمی - کروماتوگراف گازی و حذف مواد جامد معلق، آزمایش مواد جامد معلق<sup>۱</sup> و مواد جامد معلق فرار<sup>۲</sup> برای شناسایی ویژگی‌های نمونه‌ها در نظر گرفته شد. آزمایش مواد جامد معلق فرار نشانگر خوبی از میزان تجزیه مواد آلی توسط ریزاندام‌ها و در نتیجه میزان حضور و فعالیت آن‌ها در آب است و در آن ابتدا نمونه از کاغذ صافی بدون خاکستر عبور، سپس کاغذ صافی و کیک باقی‌مانده یک ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد داخل کوره قرار داده شده و از روی وزن باقی‌مانده، وزن بخش فرار به دست می‌آید (آلر و همکاران، ۱۹۸۷).

## نتایج و بحث

**نتایج مطالعات نمونه‌های خاک:** جدول ۱، مقادیر ماده آلی و کربن آلی در نقاط برداشت شده نمونه‌ها در فواصل معین پیرامون کارخانه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر بالای ماده آلی و کربن آلی به وجود اقلیم مناسب، فراوانی بقایای گیاهی و حضور ریزاندام‌های فراوان در این منطقه مربوط است. برای سنجش ماهیت آلودگی هیدروکربنی خاک، با توجه به گذشت ۵ سال از شکستگی لوله، مقرر شد مقدار آلاینده آلی غیرفرار خاک مورد سنجش قرار گیرد که با روش استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا، برای ۱۰ نمونه انتخابی معین در اطراف محدوده کارخانه انجام شد. در این روش، ۱ گرم خاک با ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان مخلوط و به مدت ۵ دقیقه تکان داده شد. حلال دی‌کلرومتان آلودگی آلی را در صورت وجود در خود حل و آلودگی آلی را از بدنه خاک به فاز مایع منتقل می‌کند. سپس عمل سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ روز بر ۵ دقیقه به منظور جداسازی کامل فاز جامد و مایع انجام و از محلول رویی ۱ میلی‌لیتر برداشت و به ظرف مخصوص منتقل گشت. پس از ۴۸ ساعت، وزن باقی‌مانده در ظرف مخصوص، به عنوان شاخص آلودگی غیرفرار خاک برآورد گردید.

1- Total Suspended Solid (TSS)

2- Volatile Suspended Solid (VSS)



جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک.

pH	OM		OC		نمونه	pH	TOM	شبن	سیلت	رُس	بافت	نمونه	TOM	OC			
	(گرم بر کیلوگرم خاک)	(گرم بر کیلوگرم خاک)	(گرم بر کیلوگرم خاک)	(گرم بر کیلوگرم خاک)										(درصد)	(درصد)	(گرم بر کیلوگرم خاک)	(گرم بر کیلوگرم خاک)
۸٫۲	۱/۵۸	۰/۹۲	۳۸	۳۱	۱۴	۷/۹	۱/۷۵	۲۹	۳۵	۳۵	CL	۱	۱/۸۲	۳۶	۲۹	۳۵	CL
۸	۱/۸۷	۱/۰۳	۳۸	۲۱	۱۵	۷/۷	۲/۱۵	۳۳	۴۲	۴۲	C	۲	۱/۲۵	۳۵	۳۳	۴۲	C
۷/۷	۱/۵۱	۱/۴۱	۳۸	۳۰	۱۶	۷/۸	۱/۸۲	۲۰	۳۹	۴۱	CL	۳	۱/۰۶	۳۹	۲۰	۴۱	C
۷/۸	۲/۲۹	۱/۳۳	۳۳	۳۰	۱۷	۷/۶	۲/۴۳	۲۸	۳۶	۳۶	CL	۴	۱/۴۱	۳۶	۲۸	۳۶	CL
۷/۷	۲/۲۸	۱/۳۳	۳۲	۳۱	۱۸	۸/۱	۲/۲۵	۳۱	۳۶	۳۶	CL	۵	۱/۳۱	۴۳	۳۱	۳۶	L
۸/۳	۰/۹۵	۰/۵۰	۳۷	۳۳	۱۹	۸	۲/۱۲	۳۵	۳۱	۳۱	CL	۶	۱/۳۳	۳۴	۳۵	۳۱	CL
۸/۷	۱/۳۱	۰/۷۰	۴۲	۴۰	۲۰	۷/۷	۲/۱۷	۲۵	۴۴	۴۴	L	۷	۱/۸۷	۲۵	۳۴	۴۴	C
۷/۸	۲/۱۲	۱/۳۳	۴۰	۲۸	۲۱	۷/۸	۲/۰۶	۳۷	۳۲	۳۲	CL	۸	۱/۲۰	۳۷	۴۴	۳۲	L
۷/۹	۲/۱۲	۱/۲۳	۳۹	۲۰	۲۲	۷/۹	۲/۰۳	۴۷	۳۱	۴۲	C	۹	۱/۱۱	۴۷	۴۲	۴۲	SIC
۷/۹	۲/۰۱	۱/۱۷	۳۷	۲۱	۲۳	۷/۸	۲/۶۰	۳۷	۳۷	۳۷	C	۱۰	۱/۵۱	۳۷	۲۶	۳۷	CL
۷/۷	۲/۳۲	۱/۳۵	۵۶	۲۷	۲۴	۷/۸	۲/۵۳	۲۹	۳۵	۲۶	SL	۱۱	۱/۴۷	۲۹	۳۵	۲۶	L
۷/۷	۲/۲۲	۱/۲۹	۵۳	۳۱	۲۵	۷/۹	۲/۴۲	۳۸	۳۷	۲۵	SL	۱۲	۱/۳۱	۳۸	۳۷	۲۵	L
۷/۸	۱/۹۸	۱/۱۵	۳۲	۳۶	۲۶	۷/۸	۲/۰۳	۳۸	۳۳	۲۹	CL	۱۳	۱/۱۱	۳۸	۳۳	۲۹	CL

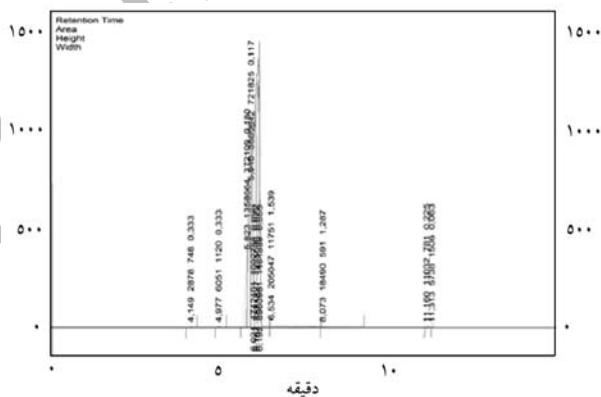
- 1- Organic Carbon
- 2- Organic Matter

نتایج به دست آمده در این مرحله، در جدول ۲ آورده شده است. همان طور که نتایج بیانگر آن بود که آلودگی آلی غیر فرار در بدنه خاک در هیچ یک از نمونه ها وجود نداشت.

جدول ۲- مشخصات آلودگی غیر فرار نمونه های برداشته شده خاک.

نمونه	وزن اولیه ظرف (گرم)	وزن نهایی ظرف (گرم)	شماره نمونه	وزن اولیه ظرف (گرم)	وزن نهایی ظرف (گرم)
۱	۲۳/۷۹	۲۳/۷۹	۶	۳۲/۸۵	۳۲/۸۵
۲	۳۱/۴۲	۳۱/۴۲	۷	۲۶/۹۰	۲۶/۹۰
۳	۲۸/۹۵	۲۸/۹۵	۸	۲۹/۳۴	۲۹/۳۴
۴	۲۹/۹۸	۲۹/۹۸	۹	۳۰/۲۵	۳۰/۲۵
۵	۲۸/۴۶	۲۸/۴۶	۱۰	۲۷/۶۶	۲۷/۶۶

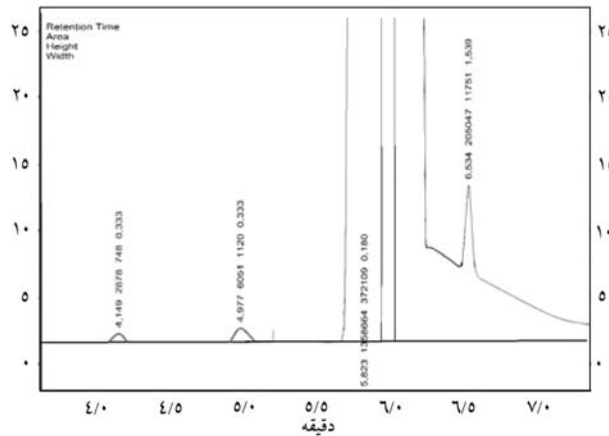
در مرحله بعد، برای سنجش دقیق نوع آلودگی های موجود و قابلیت تشخیص آن ها از دستگاه کروماتوگرافی گازی با روش هداسپیس<sup>۱</sup> استفاده گردید. نمونه هایی از نقاط نزدیک به منبع آلودگی احتمالی، برای امکان سنجی نشر آلودگی بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن انتخاب و به دستگاه منتقل شد. دستگاه کروماتوگرافی گازی به کار رفته<sup>۲</sup>، دارای ستون غیر قطبی بود. نمونه ها با حلال تتراکلرید کربن استخراج و آلودگی احتمالی موجود به فاز مایع منتقل گردید. مقدار ۵ میکرولیتر از نمونه های به دست آمده، به دستگاه انتقال یافت. شکل ۲ از بین نمونه های مستخرج از دستگاه، واجد بیشترین تراکم پیک های به دست آمده نسبت به زمان بود.



شکل ۲- داده های خروجی آلوده ترین نمونه خاک از دستگاه کروماتوگراف گازی.

1- Head Space  
2- Chrompack CP 9001

همان‌طور که در شکل خروجی از دستگاه مشاهده می‌شود، مجموعه‌ای از پیک‌های هیدروکربنی توسط دستگاه استخراج شد که بیانگر پاسخ حس‌گر دستگاه به زمان بود. سپس درشت‌نمایی پیک‌های یاد شده انجام شد تا با توجه به زمان حضور پیک و مقایسه آن‌ها با پیک‌های آلاینده‌های کارخانه، شناسایی احتمالی آن‌ها امکان‌پذیر شود.



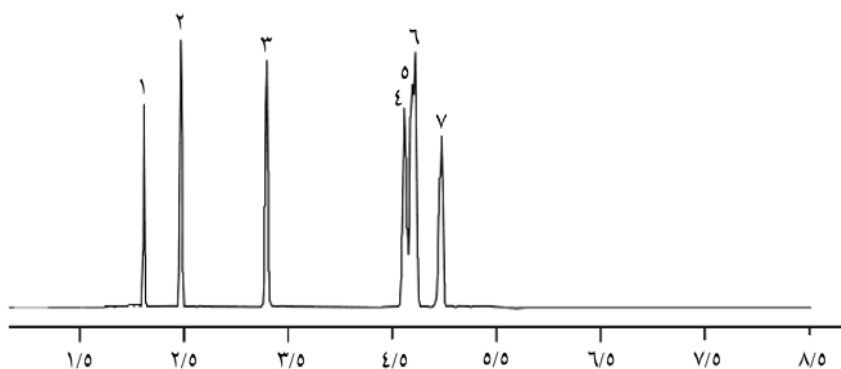
شکل ۳- درشت‌نمایی داده‌های خروجی آلوده‌ترین نمونه خاک از دستگاه کروماتوگراف گازی.

در مرحله بعد، تزریق مخلوط نمونه‌های بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین به ستون دستگاه انجام و پیک‌های این آلاینده‌ها با توجه به زمان مخصوص آن‌ها برداشت شدند.

در شکل ۴، پیک ۱ مربوط به بنزن، پیک ۲ تولوئن، پیک ۳ مربوط به اتیل بنزن و پیک ۴، ۵، ۶ و ۷ مربوط به ایزومرهای ارتو، متا و پارا زایلین می‌باشند.

مقایسه پیک‌های مربوط به آلودگی‌های هیدروکربنی کارخانه و پیک‌های به‌دست آمده از نمونه‌های خاک آلوده با توجه به زمان‌های برداشت، نشان داد که محدوده آلودگی‌های اصلی کارخانه (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین) در محدوده زمانی ۲-۵ واقع شده‌اند که با پیک‌های به‌دست آمده از نمونه‌های خاک برداشت شده، هم‌پوشانی و مطابقت ندارند و از این‌رو، احتمال وجود آلودگی هیدروکربنی از نوع حلال‌های اصلی کارخانه در نمونه خاک‌های مورد آزمایش رد شد. ولی وجود برخی از پیک‌های به‌دست آمده مربوط به ناخالصی‌های عصاره‌گیری حلال و سایر مواد هیدروکربنی

احتمالی سنگین تر موجود در خاک، به علت زمان‌های ماندگاری بالاتر این ترکیبات در گراف‌های دستگاه کروماتوگراف گازی، تطابق و هم‌پوشانی مناسبی با ترکیبات سنگین تر مثل سموم شیمیایی و کشاورزی نشان داد.



شکل ۴- برداشت پیک‌های آلاینده‌های اصلی کارخانه با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی.

نتایج نمونه‌برداری آب: در مرحله اول، نمونه‌ها براساس روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، به وسیله مکش با پمپاژ آب چاه‌ها برداشت و آنالیز نمونه‌ها با دستگاه کروماتوگراف گازی با روش هداسپیس<sup>۱</sup> بود. مشخصات چاه‌ها و نمونه‌های برداشته شده در مرحله نخست نمونه‌گیری در جدول ۳ نشان داده شده است.

نتایج به دست آمده نشان داد که هیچ‌یک از نمونه‌ها در مقیاس قابل توجه آلوده نبوده و فقط در نمونه‌های مشکوک مشاهده شد که مربوط به حلال‌های کارخانه نبوده و پیشنهاد شد که برای بررسی بیش‌تر از دستگاه طیف‌سنج جرمی<sup>۲</sup> استفاده شود. مشخصات چاه‌ها و نمونه‌های برداشته شده در مرحله دوم در جدول ۴ آمده است. در این مرحله نیز نتایج آزمایش‌ها فقط پیک‌های مشکوک از متان را نشان داد.

1- Head Space

2- Gas Chromatography Mass Spectrometer (GCMS)

جدول ۳- مشخصات چاه‌ها و نمونه‌های برداشته شده در مرحله نخست نمونه‌گیری.

شماره چاه	اکسیژن محلول (میلی‌گرم بر لیتر)	دما (درجه سانتی‌گراد)	نرخ پمپاژ (لیتر بر دقیقه)	قطر چاه (اینچ)	عمق چاه (متر)	سطح آب (متر)	محل نمونه‌برداری (زیر سطح (متر))
۱	۵/۴	۱۸/۵	۲۴۶	۱۰	۱۱	-	۳
۲	۳/۰۷	۱۷	۱۵۸	۱۰	۱۰	۲	سطحی
۲	۱/۶	۱۸/۳	۱۵۸	۱۰	۱۰	۲	۳
۳	۱/۶	۱۸	۲۴۶	۱۰	۷/۵	۲	۳
۴	۲/۸	۱۸/۱	-	۱۰	۱۸	۲	۳
۵	۱/۵	۱۸/۵	۱۳۷	۱۰	۱۰	۲	۵
۶	۱/۵	۱۹/۴	-	۱۰	۱۲	۲/۵	۲
۶	۲/۲۷	۱۹/۵	-	۱۰	۱۲	۲/۵	۳
۷	۱/۳	۱۹	۱۸۶	۱۰	۱۰	-	-
۸	۱/۸۷	۱۸/۷	-	۱۰	۸	-	۴
۹	۱/۳۶	۱۸/۹	۱۷۴	۱۰	۱۰	۳	۴

جدول ۴- مشخصات چاه‌های نمونه‌های برداشته شده در مرحله دوم.

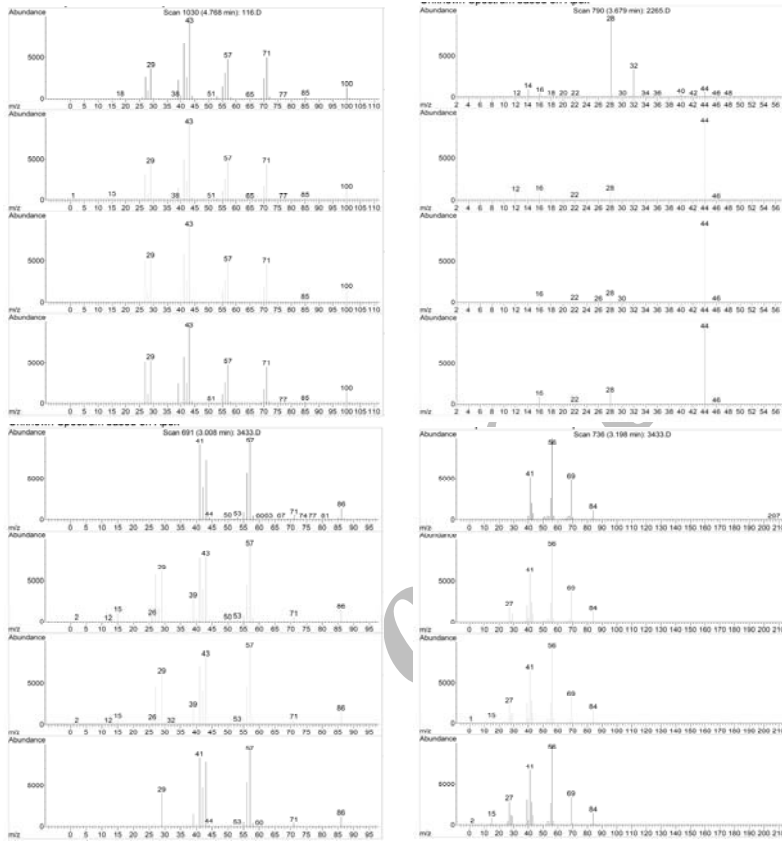
شماره چاه	مختصات جغرافیایی			عمق چاه (متر)	سطح چاه (متر)	محل نمونه‌برداری (متر از سطح آب)
	Z (ft)	Lon	Lat			
۱	۱۵	۴۰۵۶۶۳۰	۶۸۶۲۹۱	۹	۶	۵
۲	۹	۴۰۵۶۸۲۷	۶۶۶۳۴۴	۹	۲	۶
۳	-	۴۰۵۶۹۳۲	۶۸۶۴۲۱	۱۳	۳/۵	۵
۴	۱۰/۷	۴۰۵۶۹۴۹	۶۸۶۲۷۹	۱۴	۳	۶
۵	۹/۴	۴۰۵۶۹۵۹	۶۸۶۱۴۱	۱۸	۳/۵	۳
۶	۷	۴۰۵۷۱۶۳	۶۸۶۴۳۷	۱۰	۳	۵
۷	۹	۴۰۵۷۲۲۵	۶۸۶۴۵۶	۱۲	۳/۵	۴
۸	۸/۵	۴۰۵۷۳۸۲	۶۸۶۴۲۷	۹	۱/۵	۴
۹	۱۱/۲	۴۰۵۶۶۳۶	۶۸۶۱۹۹	۱۰	۲/۵	۵
۱۱	۵/۹	۴۰۵۷۳۰۹	۶۸۶۸۵۹	۷/۵	-	۵
۱۲	۹	۴۰۵۷۲۵۹	۶۸۶۷۳۰	۱۱	۴	۵
۱۳	۸/۳	۴۰۵۶۹۷۲	۶۸۶۵۴۶	۱۲	۲	-
۱۴	۱۴/۴	۴۰۵۵۹۴۳	۶۸۶۱۷	۱۵	۵	-

در مرحله سوم ۶ چاه مطابق جدول ۵ با توجه به مشاهده‌های مراحل قبلی انتخاب شدند. آنالیز نمونه‌ها با دستگاه طیف‌سنج جرمی - کروماتوگراف گازی جز پیک‌های متان آلاینده دیگری در نمونه‌ها نشان نداد.

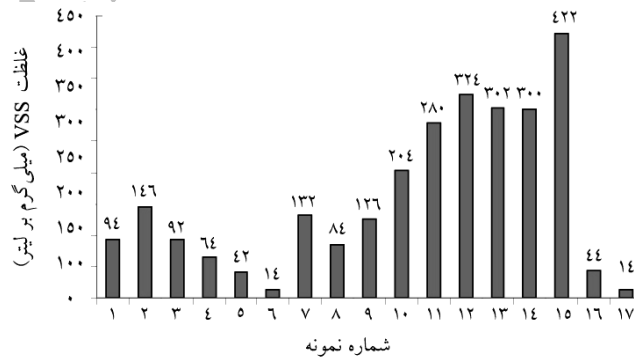
جدول ۵- چاه‌ها و عمق نمونه‌های برداشته شده در مرحله سوم.

شماره چاه	عمق نمونه‌برداری از سطح استاتیک آب (متر)
۱	۳، ۱ و ۴
۲	۲، ۱ و ۳/۷
۳	۳، ۲ و ۴/۳، ۶/۳
۴	۳/۵ و ۴، ۱
۵	۱
۶	۴/۳ و ۳/۵، ۲، ۱

در شکل ۵، چند گراف رسم شده به وسیله دستگاه طیف‌سنج جرمی - کروماتوگراف گازی به‌طور تصادفی انتخاب شده و پیک‌های یاد شده از متان در آن‌ها به‌خوبی نشان داده شده است. پس از آزمایش طیف‌سنج جرمی - کروماتوگراف گازی در هر سه مرحله، به‌ویژه در مرحله سوم که همه عوامل احتمالی واردکننده خطا و به‌خصوص فرار آلاینده از محلول آبی در نظر گرفته شده و تمهیدات پیش‌گیرانه برای این منظور نیز اندیشیده شده بود، نتایج آزمایش طیف‌سنج جرمی وجود هیچ ترکیب آلاینده‌ای در آب را به‌جز گاز متان نشان نداد. مقدار متان در مقیاس ۱۵-۷ ppb در دو چاه ۲ و ۴ مشاهده شد. در همه چاه‌ها مقدار مواد جامد معلق به‌علت وجود توده‌های سیاه‌رنگ لاشه ریزاندام‌ها بود. از سویی، بالا بودن مواد جامد فرار در حد بسیار بالاتر از محدوده معمول مشاهده شد که شکل ۶، نتایج آزمایش‌های VSS را نشان می‌دهد.



شکل ۵- بررسی چند پیک تصادفی به دست آمده از گراف‌های رسم شده به وسیله طیف سنج جرمی - کروماتوگراف گازی (گراف‌ها به طور انتخاب شده است).



شکل ۶- نتایج آزمایش‌های مواد معلق فرار (VSS).

وجود پیک‌های متان و مقادیر زیاد مواد جامد معلق (وجود لاشه و بقایای ریزاندام‌ها به صورت توده‌های سیاه‌رنگ) و مواد جامد معلق فرار، نشان‌دهنده حاکمیت شرایط مطلوب برای تجزیه مواد آلی توسط ریزجانداران (در فاصله زمانی ۵ ساله بین شکستگی لوله تا زمان آزمایش) و انجام فرآیندهای تخریب زیستی در منطقه بود. این، به آن معنی است که به‌طور مشخص ترکیبات آلی مورد استفاده در کارخانه آنتی‌بیوتیک‌سازی ایران چه از طریق شکستگی لوله انتقال فاضلاب، چه از طریق نشت از کف حوضچه ریکاوری (تا سال ۱۳۸۴) و چه از طریق نشت از حوضچه اتیل استات (تا اوایل ۱۳۸۶) به خاک و در نهایت آب‌های زیرزمینی نفوذ کرده، اما به دلیل پراکنش و تخریب مواد به‌علت پدیده‌های همرفت و تخریب زیستی، غلظت مواد به حد قابل توجه‌ای رسیده است. البته نتایج مطالعات گسترده برای ترکیبات موردنظر (در شرایط خاص مورد هر مطالعه)، زمان‌های نیمه‌عمر در مقیاس ۳۰ روز بوده و به این ترتیب اگر آلاینده با این زمان نیمه‌عمر در محیط مناسب قرار بگیرد، امکان آن وجود دارد که در صورت قطع منبع آلودگی در طی یک‌سال غلظت آن تقریباً به  $10^{-12}$  برابر غلظت اولیه برسد.

#### منابع

1. Aller, L., Bennett, T., Lehr, J., Petty, R.J., and Hackett, G. 1987. DRASTIC method: A standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings. U.S. EPA. EPA-600/2-87-035.
2. Cirpka, O.A., Frind, E.O., and Helming, R. 1999. Numerical simulation of biodegradation controlled by transverse mixing. *Contaminated Hydrology*, 40: 159-182.
3. Delleur, J. 2000. *Handbook of Ground water engineering*, Second Edition; Boca Raton CRC Press, 54p.
4. Diggle, P.J., and Ribeiro, JR.P.J. 2007. *Model-based Geostatistics*, Springer, New York, Pp: 145-49.
5. Ebrahimi, S., Shayegan, J., Malakouti, M.J., Bybordi, M., and Ghodusi, J. 2010. *Spatial-Temporal Variability of Hydrocarbon Contaminated and Chemical Solvents Behavior in Soil Porous Media*, Ph.D. Thesis Tarbiat Modares University, Agriculture Faculty, Tarbiat Modares University, 150p. (In Persian)
6. Emeritus, J.B. 2001. *Modeling ground water flow and contaminant transport*. First edn. Haifa, Israel, Pp: 86-123.
7. Frind, E.O., Malson, J.M., and Schimer, M. 1999. Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: The borden emplaced source. *J. Water Resour. Res.* 35: 683-694.



8. Kaminka, B. 2001. Managing Petroleum Contaminated Soil: Department of Transportation Perspective, J. Environ. Eng. Pp: 1080-1088.
9. Schackelford, C.D., Daniel, D.E., and Liljestrand, H.M. 1989. Diffusion of organic chemical species in compacted clay soil. J. Contaminant Hydrology, 4: 241-273.
10. U.S. Environmental Protection Agency. 1990. Handbook of Groundwater, EPA/625/6-90/016b, volume I: Ground water and contamination, 152p.
11. U.S. Environmental Protection Agency. 1991. Handbook of Ground water, EPA/625/6-90/016b, volume II: Methodology, 141p.
12. U.S. Environmental Protection Agency. 1992. Evaluation of ground water extraction remedies: Phase II, Volume 1, Summary Report, EPA OERR 9355.4-05, Washington, DC, U.S.A, 450p.
13. U.S. Environmental Protection Agency. 1998. Technical support document for 194.23: Groundwater flow and contaminant transport modeling at WIPP, EPA Docket, A-93-02, V-B-7, Pp: 20-26.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Soil Management and Sustainable Production, Vol. 1(1), 2011*  
[www.gau.ac.ir/journals](http://www.gau.ac.ir/journals)

## **Availability and Potential Value of Hydrocarbon Contamination in soil and groundwater in surrounding area around Iran Antibiotic Factory, Sari, Mazandaran Province**

**\*S. Ebrahimi<sup>1</sup>, J. Shayegan<sup>2</sup>, M.J. Malakouti<sup>3</sup> and A. Akbari<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, <sup>2</sup>Professor, Dept. of Chemical Engineering, Sharif University of Technology, <sup>3</sup>Professor, Dept. of Soil Science, Tarbiat Modares University,

<sup>4</sup>Ph.D. Student, Dept. of Environment, Tehran University

Received: 2011/03/06; Accepted: 2011/10/31

### **Abstract**

In this study, the possibility of contamination of some aromatic compounds with high toxicity in surrounding area around antibiotic's factory of Iran was evaluated. pH, organic matter, organic carbon, soil texture and non-volatile organic compounds of 26 samples were tested and the type of pollution was determined. Groundwater sampling, including three consecutive steps includes Pumping of groundwater from nine wells around the factory and analyzing with gas chromatography, the second stage of pumping from 14 wells and analyzing by Gc-Mass, and the third stage of sampling was done by serving Niskin instrument by possibility of drawing of contamination's profile of wells. Suspended solids and volatiles due to water turbidity was measured in wells and the results indicated absence of non-volatile contaminants in the soil. Factory solvent's and soil sample's charts did not fit. Therefore, the possibility of main solvent's factory in soil samples tested was rejected. Some peaks in the graphs Gas Chromatography, showed good overlap with the heavier compounds such as pesticides, fertilizers and agricultural chemicals. Underground water pollution results in all three stage of sampling of water wells, did not show any pollutants except methane peaks. Increasing suspended solids and volatile suspended in all wells, indicated favorable conditions for decomposition of organic matter by microorganisms and biological degradation in this region. Thus, despite the emission of contamination, due to the high level of underground water, distribution and transport phenomena of convection with the water flow to the sea (the slope of the ground layer), evaporation and biological degradation, concentration of pollutants reached to negligible levels over five years (the time interval between the pipe fracture till test time).

**Keywords:** Biodegradation, Subsurface area, Hydrocarbon, Pollution

---

\* Corresponding Author; Email: [sohebrahimi@gmail.com](mailto:sohebrahimi@gmail.com)